

К ВОПРОСУ О МЕТОДЕ РАСШИФРОВКИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Г. В. КОВАЛЕНКО

(Представлена проф. В. А. Соколовым)

В связи с развитием методов молекулярной спектроскопии одной из важных задач является расшифровка спектрограмм — отождествление имеющихся в спектре линий и полос с определенным состоянием атомов или молекул.

В известной книге Р. Пирса и А. Гейдона [1] содержатся необходимые сведения о большинстве известных спектров двухатомных молекул: длины волн кантов полос, интенсивности кантов, вид полос и условия их появления, указание на электронный переход и ссылки на соответствующие оригинальные работы. Однако в отношении ряда систем обнаружилась значительная неполнота существенных данных, некоторые системы до сих пор не отождествлены.

Единственной работой, в которой уделяется внимание вопросу расшифровки спектров, является книга Г. Герцберга [2], дающая исчерпывающее представление об уровне познаний двухатомной молекулы, но вопрос расшифровки предложен в виде уже готовой суммы результатов и их согласия с теоретическими выводами.

В работе [3] предложена расшифровка чрезвычайно сложной колебательной структуры, которая наблюдается при введении солей кальция в пламя или дугу, в дуге между электродами из металлического кальция. Была проанализирована область 5900—6500 Å, содержащая 71 полосу, сгруппированных в семь последовательностей. Результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными других авторов [1].

Предположение, что эта система принадлежит молекуле CaO , не подтвердилось. При дальнейшем исследовании системы удалось убедительно доказать, что колебательная структура принадлежит молекуле Ca_2 . В следующей статье [4] этой серии подробно остановимся на методе, позволившем отождествить расшифрованный спектр.

В данной статье подробно рассмотрим вопросы, облегчающие процесс расшифровки колебательной структуры.

Известно, что спектры двухатомных молекул состоят из системы полос с более или менее выраженными кантами. Во многих случаях у молекул наблюдается по нескольку систем полос. Иногда различные системы полос одной молекулы лежат в различных областях, но часто они перекрываются. Волновые числа кантов полос каждой системы распола-

гаются в виде так называемой таблицы Деландра (или схемы кантов). Уравнение (1) дает расположение в спектре всех кантов:

$$\nu = \nu_{00} + (a'\nu' - b'\nu'^2) - (a''\nu'' - b''\nu''^2), \quad (1)$$

где

ν — волновое число кантов любой полосы,

ν_{00} — волновое число 0—0 полосы,

a' и a'' — расстояния (в волновых единицах) между полосами ν' и ν'' (продольными и поперечными) серий в случае равноотстоящих друг от друга полос,

b' и b'' — дают наблюдаемое постепенное уменьшение расстояния между полосами ($b \ll a$),

ν' и ν'' — целые числа (0, 1, 2, ...), определяющие номер полосы.

Таким образом, если известны пять величин: ν_{00} , a' , a'' , b' и b'' , можно сочетанием различных ν' и ν'' (1) получить всю систему кантов полос.

Величину ν_{00} помогает найти особенность полосы 0—0 и ее канта — можно с уверенностью сказать, что всегда это самые интенсивные полоса и кант из всех наблюдаемых полос и кантов. Длина волны самого интенсивного канта определит его волновое число.

Следующим вопросом является шаг поперечной и продольной серий, т. е. расстояние между кантами полос 0—0 и 0—1 или 0—0 и 1—0 соответственно.

Сравнивая таблицу Деландра (табл. 1) с диаграммами на рис. 1 (взято из работы [2]), замечаем, что постоянное расстояние соседних линий для двух первых поперечных серий Деландра ($\nu' = 0$ и $\nu' = 1$) дает первый колебательный квант $\Delta G_{1/2}$ верхнего состояния, а постоянное расстояние соседних линий для двух первых продольных серий ($\nu'' = 0$ и $\nu'' = 1$) дает первый колебательный квант $\Delta G_{1/2}$ нижнего состояния.

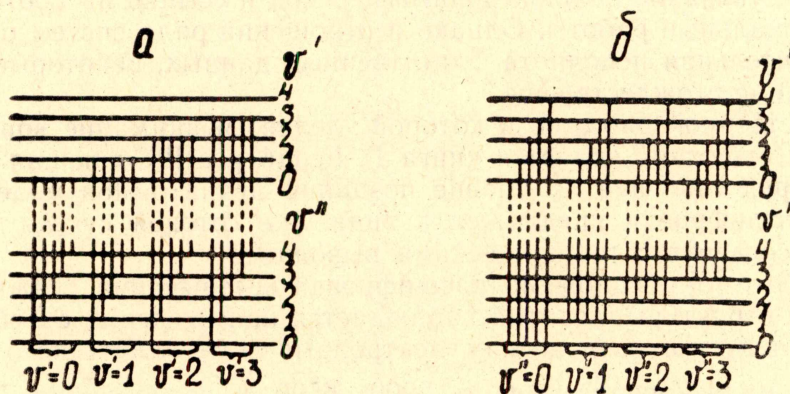


Рис. 1. Колебательные переходы между двумя электронными состояниями. а — серии ν'' ; б — серии ν' . Отдельные серии указаны фигурными скобками

Экспериментальное уравнение (1) совпадает с теоретическим уравнением (2) для систем полос

$$\begin{aligned} \nu = \nu_{00} + \omega'_0 \nu' - \omega'_0 x'_0 \nu'^2 + \omega'_0 y'_0 \nu'^3 + \dots - \\ - (\omega''_0 \nu'' - \omega''_0 x''_0 \nu''^2 + \omega''_0 y''_0 \nu''^3 + \dots), \end{aligned} \quad (2)$$

если отбросить очень малые значения $\omega_0 y_0$ (равные $\omega_e y_e$). Согласно (1) и (2) эмпирические константы a' и a'' идентичны колебательным ча-

стотам ω_0' и ω_0'' , а эмпирические константы b' и b'' — ангармоничностям $\omega_0'x_0'$ и $\omega_0''x_0''$, от значений ω_0 и ω_0x_0 с помощью уравнения (3) можно перейти к ω_e и ω_ex_e .

В самом низком колебательном состоянии имеется колебательная энергия, называемая энергией нулевого состояния. Если отнести уровни энергии к этому низшему состоянию, то получим

$$G_0(v) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \dots,$$

где

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e, \quad (3)$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e.$$

Первый колебательный квант согласно (3) равен

$$\Delta G_{1/2} = \omega_0 - \omega_0 x_0 = \omega_e - 2\omega_e x_e \quad (4)$$

или в обозначениях уравнения (1)

$$\Delta G_{1/2} = a - b = \omega_e - 2b, \quad (5)$$

отсюда

$$\omega_e = a + b. \quad (6)$$

Расстояние между полосой 0—0 и 0—1 равно разности a и b , так что, зная величину ω_e , мы найдем положение полос 0—1 на $2b$ дальше действительного. Практически величина a больше величины b на 2—3 порядка и можно считать $\omega_e \approx a$, или более грубо $\omega_e \approx a - b$. Для приближенных поисков положения кантов полос такое допущение оправдывает себя. Точное значение волнового числа канта находим из спектра.

Таким образом, желательно знать колебательную константу ω_e . Представляется возможным для нахождения ω_e'' нормального нижнего состояния молекулы использовать интересную зависимость ω_e'' от массы молекул M (суммы масс атомов, образующих молекулы). Воспользуемся значениями ω_e'' , взятыми из таблицы № 36 книги Герцберга [2].

Таблица 1

Таблица Деландра полос PN

$v' \backslash v''$	0		1		2
0	39698.8 1087.4	1322.3	38376.5 1090.7	1307.8	37068.7 1086.8
1	40786.2 1072.9	1319.0	39467.2 1069.0	1311.7	38155.5
2	41859.1	1322.9	40536.2		
3			1061.2 41597.4	1309.1	40288.3

Каждой группе элементов таблицы Менделеева соответствует свой профиль кривых в координатах ω_e'' и M , строго постоянный для всех элементов этой группы. На рис. 2 представлены кривые для элементов II группы: Be, Mg, Cd и Hg (кривые для Ca, Sr и Ba опущены, чтобы не усложнять рисунок). Каждая кривая строится на основе значений ω_e'' и M определенным образом составленных молекул: атом элемента II

группы соединен с водородом и с атомами галогенного ряда. Кривые имеют ценность как с точки зрения проверки ω_e'' уже известных, но находящихся под сомнением, так и для нахождения еще неизвестных колебательных констант. В

частности, подтвердилось значение $\omega_e'' = 312 \text{ см}^{-1}$ для молекулы MgJ , найдены значения ω_e'' для некоторых молекул, данные помещены в табл. 2.

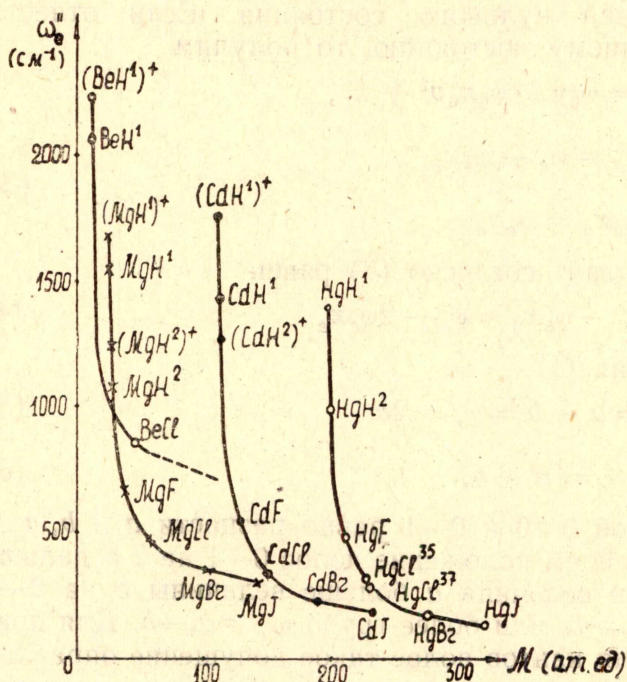


Рис. 2. Колебательные константы молекул как функции их молекулярного веса (кривые I типа)

Таблица 2

Колебательные постоянные ω_e'' , полученные при помощи кривых типа I для некоторых двухатомных молекул

Молекула	ω_e'' (см ⁻¹)
BeBr	725
BeI	670
LiF	585
LiCl	505
LiBr	460

Найти значение ω_e' таким способом нельзя, но, как мы увидим дальше, это и не понадобится.

Что касается определения величины b'' , то возможны такие случаи:

1. Полосы отчетливо видны и не перекрываются (или перекрываются частично), тогда можем предположить последовательность полос $\Delta V = 0$ и $\Delta V = 1$, составить для нескольких кантов систему уравнений вида (1) и, решая ее, найти значение всех коэффициентов: a' , a'' , b' , b'' .

2. В нашей системе последовательность $\Delta V = -1$ была очень слабой, а последовательность $\Delta V = -2$ (мы ее предположили) — интенсивной, тогда была составлена система уравнений для некоторых кантов последовательностей $\Delta V = 0$ и $\Delta V = -2$.

3. Спектр виден слабо, полосы перекрываются, нельзя предположить полосы последовательностей $\Delta V = 0$ и $\Delta V = -1$, тогда предлагаем воспользоваться кривыми взаимной связи колебательных констант ω_e'' и $\omega_e''x_e''$. Для примера на рис. 3 мы даем такую зависимость для молекул с атомом меди. Кривые построены, как и предыдущие кривые, для определенно подобранных молекул, они дают для известного ω_e'' значение $\omega_e''x_e'' = b''$.

Конечно, в случае 3 можно рассчитывать на небольшую точность величины $b'' = \omega_e''x_e''$, так как не всегда точки лежат так удачно, как на рис. 3.

Кривые типа I и II позволили подтвердить значения ω_e'' и найти значения $\omega_e''x_e''$ для некоторых молекул с атомом Li, данные внесены в табл. 3. Необходимо подчеркнуть, что речь идет о приближенной оценке величин a'' и b'' , более точно они определяются из системы уравнений типа (1), но и такая степень приближения помогает разобраться в сло-

жном расположении полос. Однако найденные экспериментально коэффициенты a и b не дадут точную схему кантов вследствие того, что в уравнении (1) исключаются члены с ν' и ν'' в более высокой степени,

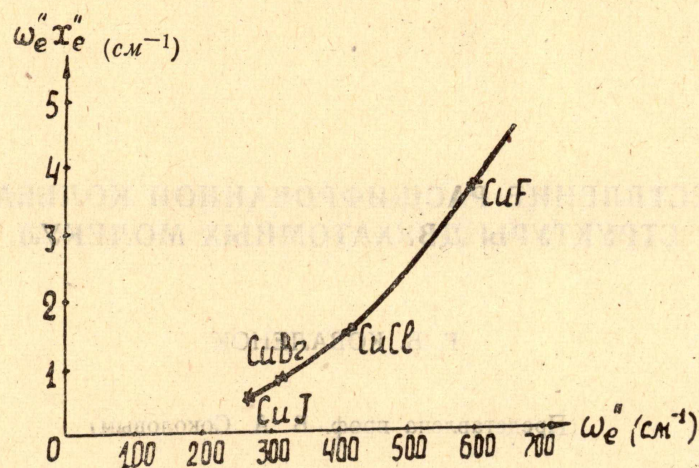


Рис. 3. Кривые взаимной связи колебательных констант (кривые II типа)

систематическое отклонение разностей между наблюдаемыми и вычисленными значениями волновых чисел кантов можно исправить с помощью незначительных изменений констант.

Таблица 3

Колебательные постоянные $\omega_e''x_e''$, величины которых определены при помощи кривых типа II

Молекула	$\omega_e'' (\text{см}^{-1})$	$\omega_e''x_e'' (\text{см}^{-1})$
LiK	207	1.48
LiRb	185	1.36
LiCs	167	1.31

Возникает вопрос о критерии, позволяющем определить правильность расшифровки колебательной структуры. Уже сам факт, что все исследованные полосы укладываются в таблицу Деландра, является надежной гарантией правильности. Можно воспользоваться выводом, сделанным Г. Герцбергом для случая системы в ультрафиолетовой области, где отмечается необходимость равенства первых колебательных квантов нижнего состоя-

ния для полос в ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Пирс и А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров. ИЛ, 1949.
2. Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, 1949.
3. Г. В. Коваленок, В. А. Соколов. Колебательный квантовый анализ оранжевых полос молекулы СаО. Труды симпозиума по спектроскопии. Известия СО АН СССР, серия химическая, вып. 4, 1966.
4. Г. В. Коваленок. Отождествление расшифрованной колебательной структуры двухатомных молекул (в этом сборнике).